

(19) 世界知的所有機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年7月28日 (28.07.2005)

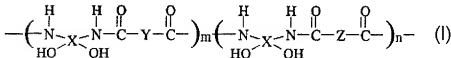
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068535 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 73/22, G03F 7/037, 7/022 (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000538
- (22) 国際出願日: 2005年1月18日 (18.01.2005) (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-012427 2004年1月20日 (20.01.2004) JP
特願2004-300679 2004年10月14日 (14.10.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成エレクトロニクス株式会社 (ASAHI KASEI EMD CORPORATION) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿一丁目23番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金田 隆行 (KANADA, Takayuki) [JP/JP]; 〒4160908 静岡県富士市柚木132-2 サニーコート富士401号 Shizuoka (JP). 片岡 康浩 (KATAOKA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒4200838 静岡県静岡市相子町14-1-602 Shizuoka (JP). 丹羽 基博 (NIWA, Motohiro) [JP/JP]; 〒4170862 静岡県富士市石坂579-146 Shizuoka (JP).
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂及び樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed is a hydroxy polyamide represented by the following general formula (1) and having a 5-amino isophthalic acid derivative structure in the main chain structure. (1) In the formula, m and n represent integers, X represents at least one tetravalent organic group, Y represents at least one divalent organic group having a 5-amino isophthalic acid derivative structure, and Z represents at least one divalent organic group.

(57) 要約: 一般式(1)で表わされる構造を有し、主鎖構造中に5-アミノイソフタル酸誘導体構造を有するヒドロキシポリアミド。(m及びnは整数、Xは少なくとも1つの4価の有機基、Yは5-アミノイソフタル酸誘導体構造を有する少なくとも1つの2価の有機基、及びZは少なくとも1つの2価の有機基である。)

WO 2005/068535 A1

明 細 書

樹脂及び樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、耐熱性樹脂の前駆体となるヒドロキシポリアミド、及び該ヒドロキシポリアミドを含む耐熱性樹脂組成物、該耐熱性樹脂からなる硬化レリーフパターンの作製方法、並びに該レリーフパターンを有してなる半導体装置に関する。更に詳しくは、電気特性、機械特性、及び物理特性に優れ、中でも特に耐熱特性に優れ、半導体装置用の層間絶縁膜及び表面保護膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜、並びに光導波路等に好適に用いられるポリベンゾオキサゾール樹脂を与える前駆体となるヒドロキシポリアミドに関する。

背景技術

- [0002] 従来、電子部品の絶縁材料、並びに半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、及び層間絶縁膜などには、優れた耐熱性、電気特性、及び機械特性を併せ持つポリイミド樹脂からなる塗膜が用いられてきた。

このポリイミド樹脂塗膜を形成するにあたっては、非感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物、又は感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を使用することが可能である。後者の形で供されるものを基板上に塗布し、露光し、現像し、熱イミド化処理を施すことにより、耐熱性を有する硬化レリーフパターンをより容易に形成させることができる。従って、レリーフパターンを形成する必要のない塗膜としてポリイミド樹脂を使用する場合は非感光性又は感光性のどちらのポリイミド樹脂前駆体組成物でもよいが、ポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置を製造するにあたっては、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は、旧来の非感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる場合に比べて、大幅な工程短縮が可能となる。

- [0003] しかしながら、上記の感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を用いる場合、その現像工程においては、現像液としてピロリドン類やケトン類などの多量の有機溶剤を用いる必要があり、安全性及び近年の環境問題への関心の高まりから、脱有機溶剤対策が求められてきている。これを受け、最近になって、上記材料分野では、フォトレジス

トと同様に、希薄アルカリ水溶液で現像可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされている。

中でもアルカリ水溶液に可溶なヒドロキシポリアミド、例えば、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を利用する方法が、近年注目されている。このようなものとしては、例えば、当該前駆体とナフトキノンジアジドなどの光活性成分とを混合した組成物を、ポジ型感光性材料として用いる方法が提案されている(例えば、特公平1-46862号公報参照)。また、当該前駆体のフェノール性水酸基の一部に光重合性の不飽和二重結合を有する基を導入した前駆体と光重合性の不飽和二重結合を有する化合物及び光重合開始剤とを混合した組成物をネガ型感光性材料として用いる方法(特開2002-12665号公報参照。)も提案されている。

このような方法によると、現像後のレリーフパターンの形成が容易で、かつ組成物の保存安定性も良好である。またポリベンゾオキサゾール樹脂からなる硬化レリーフパターンは、ポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターンと同等の耐熱性を有していることから、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、有機溶剤現像型のポリイミド樹脂前駆体の有望な代替材料として注目されている。

[0004] 一方で、上記材料が用いられる半導体装置のパッケージング方法の変遷も著しい。旧来のリードフレームを金線ワイヤで半導体装置と繋ぐLOCパッケージに代わり、近年は集積度や機能の向上とチップサイズ矮小化の観点から、パッケージを多層配線化する傾向が有る。そのため、当該構造の形成過程でポリイミド樹脂塗膜やポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜が晒される条件も以前に増して多様化しており、強酸、強塩基、又はジメチルスルホキシドなどの有機溶媒とエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの塩基性有機化合物などで構成されたフォトリソ剥離液などに対する、より一層の耐薬品性が要求されている。

また、同様の理由から、半導体装置のプリント配線基板への実装方法も、従来の金属ピンと鉛-錫共晶ハンダによる実装方法から、チップサイズパッケージを目指し、より高密度実装が可能なBGA(ボールグリッドアレイ)など、ポリイミド樹脂塗膜やポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜が、直接ハンダバンプに接触する構造へと変化しつつある。

つまり、ポリイミド樹脂塗膜やポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜が、ハンダパンプのリフロー工程などにおいて、フラックスに接触する状況が生じ、よりいっそうの耐熱性及び耐フラックス性が要求されるようになってきた。

[0005] ポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜は、一般的には、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸化合物を重縮合して、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を作製し、これを有機溶媒に溶かし、ワニス状の組成物にしてコーティング等による塗膜形成を行った後、更に高温に加熱することにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂に変換して作成する。

耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性を満足すべく設計されたポリベンゾオキサゾール樹脂の具体的な例としては、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルと4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂、及び2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体等を加熱硬化させたものが提案されている。

[0006] このように、テレフタル酸、及び4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸を用いてポリベンゾオキサゾール樹脂を剛直骨格を有するポリマーとすることにより、耐熱性の向上を図ることは可能である。しかしながら、その一方で、ナフトキノンジアドなどの光活性化化合物を加えてポジ型感光性を有する樹脂組成物とした場合、該剛直骨格を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、それ自身のアルカリ水溶液に対する溶解性が低下すること、水銀ランプの出射光であるi線の透過性が著しく下がるために、i線ステッパーを用いたリソグラフィ工程が困難になるという問題がある。また、有機溶媒への溶解度が低下し、感光性樹脂組成物そのものを作製することが困難になるという問題もある(特開2003-105086号公報参照)。

これに対して、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、インフタル酸又はジフェニルエーテルジカルボン酸を用いたポリベンゾオキサゾー

ル樹脂前駆体の場合は、i線透過性に優れ、有機溶媒に対して溶解性が高いため種々の形状に容易に加工することが可能である。しかしながら、該前駆体を硬化させたポリベンゾオキサゾール樹脂の耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性は、前述の剛直骨格のポリベンゾオキサゾール樹脂に比べると低下してしまうという問題がある(特開2003-105086号公報参照)。

なお、特開平5-27245号公報には、5-ヒドロキシソフタル酸デカノアートクロリド等の特定構造の酸成分とテレフタル酸等の特定構造の酸成分とを特定のモル比で用い、ジアミノフェニルエーテル等のジアミン成分と反応させて得たポリアミド樹脂を含有する組成物が開示されている。しかしながら同文献に開示されている組成物は液晶配向膜そのものの用途に開発されたものであり、有機溶媒への溶解性に優れながら耐薬品性にも優れる、耐熱性樹脂の前駆体として開発されたものではない。

そこで、有機溶媒に対する溶解性が高いポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体であって、加熱硬化後のポリベンゾオキサゾール樹脂が、高い耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性を満足するものが求められている。

[0007] 特許文献1:特公平1-46862号公報

特許文献2:特開2002-12665号公報

特許文献3:特開2003-105086号公報

特許文献4:特開平5-27245号公報

発明の開示

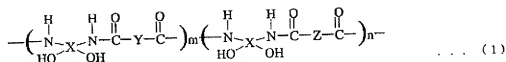
発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、加熱硬化反応によって、耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性に優れた樹脂となるポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、及び該前駆体を含む組成物を提供することを目的とする。さらに、上記加熱硬化後の耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性に優れた耐熱性樹脂を与えると共に、露光機によるリソグラフィーが可能であり、有機溶媒への溶解性が高いポジ型感光性を有する樹脂組成物を提供することを目的とする。また、該組成物からなる耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性を有する硬化レリーフパターンの製造方法、及び該レリーフパターンを有する半導体装置を提供することを目的とする。

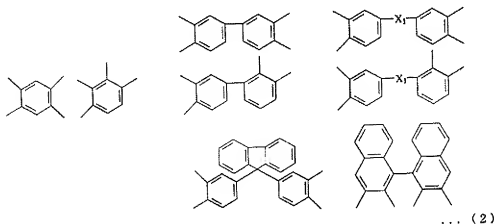
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前記課題を解決するため検討した結果、主鎖構造中に5-アミノイソフタル酸誘導体を共重合させてなるヒドロキシポリアミド、及び該ヒドロキシポリアミドを含む組成物が、本発明の課題を満たし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の通りである。

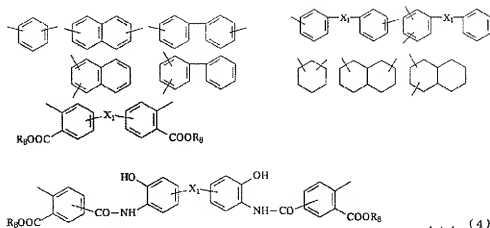
1. 一般式(1)で表される構造を有するヒドロキシポリアミド。



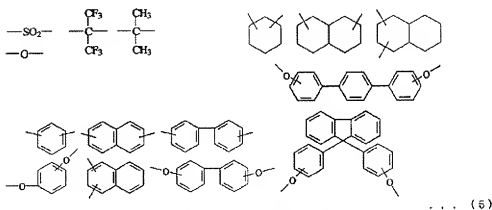
(式中、 m 及び n は、 $m > 0$, $n \geq 0$, $2 \leq m+n \leq 1000$, 及び $0.05 \leq m/(m+n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の X は、下式(2)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基を示し、式中の Y は、アミノ基の少なくとも1つの水素原子が置換された5-アミノイソフタル酸からカルボン酸残基を除いた部分を示し、式中の Z は、下式(4)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)



(式中、 X_1 は下式(5)で表される基の中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)

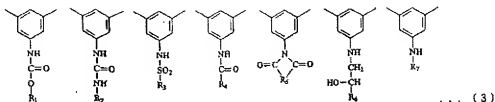


(式中、 R_6 は1価の有機基であり、 X_1 は下式(5)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)



(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)

2. 前記Yは、下式(3)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基を示す、上記1. 記載のヒドロキシポリアミド。



(式中、 R_1, R_2, R_3, R_4, R_6 は各々独立に1価の有機基であり、 R_5 は2価の有機基であり、 R_7 はアラルキル基、アリールスルフェニル基、ジアリールホスフィニル基、及び3置換されたシリル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基である。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)

3. 上記1. 又は2. に記載のヒドロキシポリアミド(A) 100質量部、及び有機溶媒(D) 70～900質量部を含む樹脂組成物。

4. 上記1. 又は2. に記載のヒドロキシポリアミド(A) 100質量部、架橋剤(B) 1～50質量部、及び有機溶媒(D) 70～900質量部を含む樹脂組成物。

5. 上記1. 又は2. に記載のヒドロキシポリアミド(A) 100質量部、ナフトキノンジアド基を有する光活性化化合物(C) 1～100質量部、及び有機溶媒(D) 70～900質量部を含み、ポジ型感光性を有する樹脂組成物。

6. 上記1. 又は2. に記載のヒドロキシポリアミド(A) 100質量部、架橋剤(B) 1～50質量部、ナフトキノンジアド基を有する光活性化化合物(C) 1～100質量部、及び有機溶媒(D) 70～900質量部を含み、ポジ型感光性を有する樹脂組成物。

7. 架橋剤(B) がアクリレート系化合物である、上記4. 又は6. に記載の樹脂組成物。

8. 架橋剤(B) がエポキシ系化合物である、上記4. 又は6. に記載の樹脂組成物。

9. 上記5. 又は6. に記載の樹脂組成物を基板上に塗布する工程、得られた塗膜をマスクを介して活性光線と露光するか、又は化学線と直接照射する工程、露光部又は化学線照射部を現像液により溶出除去する工程、得られたポジ型レリーフパターンを150～400℃で加熱する工程を含む、硬化レリーフパターンの製造方法。

10. 上記9.に記載の製造方法により得られる硬化レリーフパターンからなる層を有してなる半導体装置。

発明の効果

[0010] 本発明のヒドロキシポリアミドは、耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂の前駆体として使用できる。

本発明の樹脂組成物は、塗布加熱することにより、耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂塗膜を形成することができる。また、本発明の樹脂組成物をナフトキノンジアジド基を有する光活性化化合物を添加してポジ型感光性樹脂組成物として使用した場合は、露光機でリソグラフィーが可能であり、有機溶媒に対する優れた溶解性を示し、加熱硬化後のポリベンゾオキサゾール樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性に優れるという効果を有する。

本発明の硬化レリーフパターンの製造方法は、耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂からなる硬化レリーフパターンを容易に製造することができる。

本発明の半導体装置により、層間絶縁膜、又は表面保護膜として耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性に優れた硬化レリーフパターンを有する半導体装置を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明を以下、より具体的に説明する。

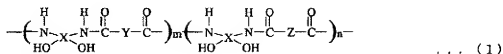
<ヒドロキシポリアミドと樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物を構成する各成分について、以下具体的に説明する。

(A) ヒドロキシポリアミド

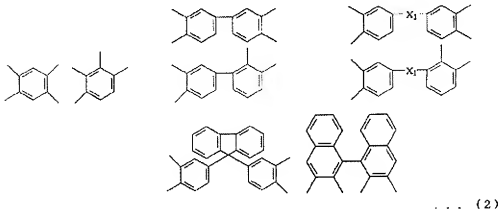
本発明のヒドロキシポリアミドは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものである。該ヒドロキシポリアミドは、後述するビスアミノフェノール化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ と、後述するジカルボン酸 $Y(COOH)_2$ との混合物、又は、該ビスアミノフェノール化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ と、該ジカルボン酸 $Y(COOH)_2$ と、後述するジカルボン酸 $Z(COOH)_2$ との混合物を、酸クロリド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での縮合反応等の周知のアミド化

反応により得ることができる。

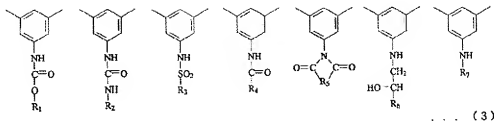


(式中、 m 及び n は、 $m > 0$, $n \geq 0$, $2 \leq m+n \leq 1000$, 及び $0.05 \leq m/(m+n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の X は、下式(2)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基を示し、式中の Y は、アミノ基の少なくとも1つの水素原子が置換された5-アミノインフル酸からカルボン酸残基を除いた部分を示し、式中の Z は、下式(4)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)

[0012]



(式中、 X_1 は下式(5)で表される基の中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基で置換されていてもよい。)



(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , 及び R_5 は各々独立に1価の有機基であり、 R_6 は2価の有機基である。また、 X_2 は水素、アルキル基、又は芳香族基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)

[0016] 前述の式(2)で表される4価の有機基を有するビスアミノフェノール化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ としては、2, 4-ジアミノレゾルシノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、9, 9-ビス(4-((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-((3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル))フルオレン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフル

オロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等が挙げられる。

本発明のヒドロキシポリアミドを製造するにあたって、これらのビスアミノフェノール化合物X(OH)₂(NH)₂は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。

[0017] 2価の有機基を有するジカルボン酸Y(COOH)₂は、具体的には、5-アミノイソフタル酸誘導体である。該誘導体は、5-アミノイソフタル酸が有するアミノ基の少なくとも1つの水素原子を熱架橋基、保護基、又は重合性の不飽和結合を有さないジカルボン酸無水物基のいずれかで置換した化合物であり、加熱時の挙動によって以下の3つの系に分けることができる。

第1の系の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と、熱架橋基を有する酸無水物、酸クロライド、イソシアネート、又はエポキシ化合物等とを反応させることで、5-アミノイソフタル酸のアミノ基に熱架橋基を導入した化合物である。

該熱架橋基としては、150℃～400℃の範囲で自己架橋反応又はフェノール化合物と架橋反応を起こすものが望ましく、ノルボルネン基、グリシジル基、シクロヘキセン基、エチニル基、アリル基、ビニル基、アルデヒド基、ベンゾシクロブテン基、フリル基、フルフリル基、ジメトキシジメチルアミノ基、ジヒドロキシジメチルアミノ基、アルキニル

基、アルケニル基、オキセタン基、メタクリレート基、アクリレート基、シアノ基、チオフエニル基、マレイミド基等が好ましい例として挙げられる。

該熱架橋基を有する酸無水物としては、不飽和二重結合又は三重結合を有する酸無水物が好ましく、環状若しくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が4〜12の酸無水物、又は、環状若しくは非環状のアルキニル基を有する炭素数が4〜12の酸無水物がより好ましい。具体的には、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、エキソ-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3-エチニル-1, 2-フタル酸無水物、4-エチニル-1, 2-フタル酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、マレイン酸無水物、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、及びアリルスクシン酸無水物が挙げられる。これらの酸無水物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)の R_5 に熱架橋基を有する有機基を導入した化合物を合成することができる。

該熱架橋基を有する酸クロライドとしては、不飽和二重結合又は三重結合を有する酸クロライドが好ましく、環状若しくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が3〜11の酸クロライド、又は環状若しくは非環状のアルキニル基を有する炭素数が3〜11の酸クロライドがより好ましい。具体的には、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸クロライド、2-フランカルボン酸クロライド、クロトン酸クロライド、ケイ皮酸クロライド、メタクリル酸クロライド、アクリル酸クロライド、プロピオリック酸クロライド、テロリック酸クロライド、及びチオフェン-2-アセチルクロライドが挙げられる。これらの酸クロライドは、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)の R_4 に熱架橋基を有する有機基を導入した化合物を合成することができる。

該熱架橋基を有する該酸クロライドがスルホンクロライドである場合は、不飽和二重結合又は三重結合を有するスルホンクロライドが好ましく、アルケニル基で置換された炭素数が9〜11のアリールスルホンクロライドがより好ましい。具体的には、p-スチレンスルホンクロライドが挙げられる。これらのスルホンクロライドは、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)の R_3 に熱架橋基を有する

有機基を導入した化合物を合成できる。

該熱架橋基を有するイソシアネートとしては、不飽和二重結合又は三重結合を有するイソシアネートが好ましく、環状若しくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が5〜15のイソシアネート、又は環状若しくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が5〜15のイソシアネートがより好ましい。具体的には、3-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、及びメタクリロイルオキシエチルイソシアネートが挙げられる。これらのイソシアネートは、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)の R_2 に熱架橋基を有する有機基を導入した化合物を合成できる。

該熱架橋基を有するエポキシ化合物としては、不飽和二重結合又は三重結合を有するエポキシ化合物が好ましく、環状若しくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が5〜15のエポキシ化合物、又は環状若しくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が5〜15のエポキシ化合物がより好ましい。具体的には、グリシジルメタクリレート、及びアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)の R_6 に熱架橋基を有する有機基を導入した化合物を合成できる。

[0018] 第2の系の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基を一般に知られている脱離可能なアミノ基の保護基であるウレタン型(アルコキシカルボニル型)保護基、アシル型保護基、アラキル型保護基、シリコン型保護基、ウレア型保護基、スルホニル型保護基、スルフェニル型保護基、又はホスフィニル型保護基等で保護した化合物である。これらの保護基はポリベンゾオキサゾール前駆体を加熱によって閉環させる工程で脱離し、アミノ基が再生するものを選択する。再生したアミノ基は、ヒドロキシポリアミド主鎖の一部、又は末端部と架橋反応を起こす。

ウレタン型保護基としては、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、メトキシアセチル基、及びトリクロロエチルオキシカルボニル基等の炭素数2〜7のアルコキシカルボニル基、並びにベンジルオキシカルボニル基、*p*-ニトロベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基、イソボルニルベンジルオキシカルボニル基、及び

-ピフェニルイソプロピルベンジルオキシカルボニル基等の炭素数8〜2

5のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

5-アミノイソフタル酸のアミノ基をウレタン型保護基で保護するために用いる化合物としては、具体的には、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸-n-プロピル、クロロギ酸イソプロピル、クロロギ酸イソブチル、クロロギ酸-2-エトキシエチル、クロロギ酸-sec-ブチル、クロロギ酸ベンジル、クロロギ酸-2-エチルヘキシル、クロロギ酸アリル、クロロギ酸フェニル、クロロギ酸-2, 2, 2-トリクロロエチル、クロロギ酸-2-ブトキシエチル、クロロギ酸-p-ニトロベンジル、クロロギ酸-p-メトキシベンジル、クロロギ酸イソボルニルベンジル、及びクロロギ酸-p-ビフェニルイソプロピルベンジルなどのクロロギ酸エステル類、並びに2-tert-ブトキシカルボニル-オキシミノ-2-フェニルアセトニトリル、S-tert-ブトキシカルボニル-4, 6-ジメチル-チオピリミジン、及びジ-tert-ブチル-ジカルボナート等のtert-ブトキシカルボニル化剤が挙げられる。これらの化合物を5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)のR₁にアルキル基又はアラルキル基を導入した化合物を合成することができる。

[0019] アシル型保護基としては、ホルミル基等の炭素数が1-5のアルコキシカルボニル基、フタロイル基、及びジチアスクシノイル基等の炭素数2-12の環状イミド化合物を形成する基、が挙げられる。

5-アミノイソフタル酸のアミノ基をアシル型保護基で保護するために用いられる化合物としては、具体的には、N-エトキシカルボニルフタルイミド、エチルジチオカルボニルクロリド、ギ酸クロライド、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド等が挙げられる。これらの化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)のR₄にアルキル基若しくはアラルキル基を導入した化合物、又は式(3)のR₅を有する環状イミド化合物を合成することができる。

アラルキル型保護基としては、トリフェニルメチル基等が挙げられる。

5-アミノイソフタル酸のアミノ基をアラルキル型保護基で保護するために用いられる化合物としては、具体的には、塩化トリフェニルメチル(塩化トリチル)等が挙げられる。これらの化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)のR₇にアラルキル基を導入した化合物を合成することができる。

シリコン型保護基は有機基で3置換されたシリル基であり、トリメチルシリル基、トリエ

チルシリル基、1-ブチルジメチルシリル基、及び1-ブチルジフェニルシリル基等の炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基で3置換されたシリル基が挙げられる。

5-アミノイソフタル酸のアミノ基をシリコン型保護基で保護するために用いられる化合物としては、具体的には、トリメチルクロシラン、ヘキサメチルジシラザン、N、O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、(N、N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(ジメチルアミノ)トリメチルシラン、トリメチルシリルジフェニル尿素、ビス(トリメチルシリル)尿素などのシリル化剤が挙げられる。これらの化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)のR₄に3置換されたシリル基を導入した化合物を合成することができる。

ウレア型保護基で5-アミノイソフタル酸のアミノ基を保護するためには、5-アミノイソフタル酸と各種モノイソシアネート化合物とを反応させればよい。

該モノイソシアネート化合物としては、n-ブチルイソシアネート、及びn-オクタデシルイソシアネート等の炭素数が3~20のアルキルイソシアネート、並びにフェニルイソシアネート、及びo-トリルイソシアネート等の炭素数が6~12のアリールイソシアネートが挙げられる。これらの化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)のR₂にアルキル基又はアリール基を導入した化合物を合成することができる。

スルホン型保護基としては、トルエンスルホン(トシル)基等の炭素数が6~8のアリールスルホン基、メタンスルホン(メシル)基等の炭素数が1~5のアルキルスルホン基が挙げられる。

5-アミノイソフタル酸のアミノ基をスルホン型保護基で保護するために用いられる化合物としては、具体的には、p-トルエンスルホンクロライド等の炭素数が5~8のアリールスルホンクロライド、及びメタンスルホンクロライド等の炭素数が1~4のアルキルスルホンクロライドが挙げられる。これらの化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)のR₃にアルキル基又はアリール基を導入した化合物を合成することができる。

上記以外の保護基としては、o-ニトロフェニルスルフェニル基、及びo-ニトロピリジンスルフェニル基等の炭素数が5~7のアリールスルフェニル基、ジフェニルホスフィ

ニル基等の炭素数が10〜20のジアリールホスフィニル基、並びに2-ペンゾイル-1-メチルピニル基等が挙げられる。

[0020] 第3の系の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と重合性の不飽和結合を有さないジカルボン酸無水物とを反応させることで、5-アミノイソフタル酸のアミノ基をイミド化した化合物である。当該誘導体の加熱時の挙動は定かではないが、イミド環が開環しつつ、別のヒドロキシボリアミド分子中のフェノール部分とエステル結合により架橋するものと推定している。

重合性の不飽和結合を有さないジカルボン酸無水物としては、 α -フタル酸無水物、シス-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、及びグルタル酸無水物等の炭素数4〜12のジカルボン酸無水物が挙げられる。これらの化合物は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と反応させることによって、式(3)の R_5 を有する環状イミド化合物を合成することができる。

本発明において、アミノ基の少なくとも1つの水素原子が置換された5-アミノイソフタル酸からカルボン酸基を除いた部分であるYは、前述の式(3)で表される2価の有機基であることが好ましく、その中でも R_1 を有するウレタン型保護基で置換された当該2価の有機基、 R_2 を有するウレア型保護基で置換された当該2価の有機基、 R_3 を有するスルホニル型保護基で置換された当該2価の有機基、不飽和二重結合又は三重結合を含む R_4 を有する熱架橋基で置換された当該2価の有機基、不飽和二重結合又は三重結合を含む R_5 を有する熱架橋基で置換された当該2価の有機基、及び重合性の不飽和結合を有さない R_5 を有するジカルボン酸無水物基で置換された当該2価の有機基からなる群から選ばれる少なくとも一つの2価の有機基であることがより好ましい。

本発明の樹脂組成物の構成成分であるヒドロキシボリアミドを製造するにあたって、これらのジカルボン酸 $Y(COOH)_2$ は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。

[0021] 式(4)で表される2価の有機基を有するジカルボン酸 $Z(COOH)_2$ の例としては、イソフタル酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4'-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボ

ン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-スルホニルビス安息香酸、3, 4'-スルホニルビス安息香酸、3, 3'-スルホニルビス安息香酸、4, 4'-オキシビス安息香酸、3, 4'-オキシビス安息香酸、3, 3'-オキシビス安息香酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジメチル-3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、9, 9-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタル酸、2, 3, 5, 6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルイソフタル酸、4-エチニルイソフタル酸、5-エチニルイソフタル酸等が挙げられる。

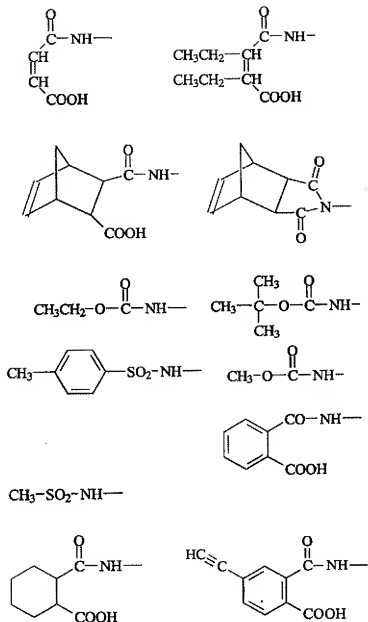
[0022] また、テトラカルボン酸二無水物を、モノアルコール、モノアミン等で開環して上記ジカルボン酸Z(COOH)₂として使用することもできる。ここでモノアルコールの例として

は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及び1-ブタノール等の炭素数1〜5のアルキルアルコール、並びにベンジルアルコール等の炭素数6〜19のアラルキルアルコールが挙げられ、モノアミンの例としては、ブチルアミン等の炭素数1〜5のアルキルアミン、及びアニリン等の炭素数5〜12のアリールアミンが挙げられる。又は別法としてテトラカルボン酸二無水物とビスアミノフェノールもしくはジアミンとを反応させて、生成するカルボン酸残基を、上述のモノアルコール又はモノアミンにより、エステル化又はアミド化することもできる。

さらには、ビスアミノフェノール1モルに対して無水トリメリット酸クロライド2モルを反応させて、テトラカルボン酸二無水物を生成し、上記のテトラカルボン酸二無水物と同様の方法で開環して上記ジカルボン酸Z(COOH)₂として使用することもできる。

本発明のヒドロキシポリアミドを製造するにあたって、これらのジカルボン酸Z(COOH)₂は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。ただし、前述したように、テレフタル酸、及び4,4'-ビフェニルジカルボン酸等の剛直骨格を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、それ自身のアルカリ水溶液及び有機溶剤に対する溶解性が低下することと、水銀ランプの射出光であるi線の透過性が下がるために、Z(COOH)₂としてこれらを単独で用いることは好ましくない。

- [0023] さらに、本発明のヒドロキシポリアミドにおいて、その末端基を特定の有機基で封止することも好ましい。このような封止基としては、例えば、特開平5-197153号公報に記載されている有機基が挙げられる。該封止基で封止した場合、加熱硬化後の硬化レリーフパターンの機械物性や形状が良好となることが期待される。このような封止基のうちより好適なものとしては、以下のものが挙げられる。



[0024] また、本発明のヒドロキシポリアミドにおいて、前述のビスアミノフェノール化合物以外のジアミンを縮合させてもよい。一例として、ケイ素原子を有するジアミンとジカルボン酸からなる単位を縮合させることが挙げられる。これにより基板となるシリコンウエハーに対する接着力を向上させることができる。好ましい該ジアミンとしては、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルシロキサン、ビス(p

ーアミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

前述のビスアミノフェノール化合物以外のジアミンを含む単位を縮合させる場合は、全ジアミン中の該ビスアミノフェノール化合物は、70-100モル%が好ましく、80-100モル%であることがより好ましい。

[0025] 本発明のヒドロキシポリアミドの製造方法を、酸クロリド法を例として説明する。

酸クロリド法では、使用する酸クロリドは、まず、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン等の触媒存在下で、ジカルボン酸と過剰量の塩化チオニルとを反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残さをヘキサン、トルエン等の溶媒で再結晶することにより得られる。こうして得られた酸クロリドは、単離して使用することができるし、単離せずにそのまま使用することもできる。このようにして製造したジカルボン酸クロリドを、ビスアミノフェノール化合物と共に、通常N-メチル-2-ピロリドン、又はN, N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、トリエチルアミン、又はピリジン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30℃で反応させることにより、ヒドロキシポリアミドを得ることができる。

前記ビスアミノフェノール化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ の少なくとも1種と、前記ジカルボン酸 $Y(COOH)_2$ の少なくとも1種とを、用いることにより得られたヒドロキシポリアミドの繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であってもよい。また、ジカルボン酸 $Y(COOH)_2$ 由来の繰り返し単位と、ジカルボン酸 $Z(COOH)_2$ 由来の繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であってもよい。

この場合、2種以上のビスアミノフェノール化合物、又は2種以上のジカルボン酸を同時に反応溶液に加えると、繰り返し単位はランダム的配列になる。一方、2種以上のビスアミノフェノール化合物、又は2種以上のジカルボン酸を時間差をおいて反応溶液に加えるか、又は1種のビスアミノフェノール化合物と1種のジカルボン酸との反応操作で得られるヒドロキシポリアミド反応溶液をビスアミノフェノール化合物、又はジカルボン酸の少なくとも片方を別種とした反応操作で得られるヒドロキシポリアミドとを

縮合させることにより、繰り返し単位の配列はブロック的になる。

- [0026] 本発明のヒドロキシポリアミドは、加熱することによりオキサゾール化反応とともに架橋反応を生じるという特徴を有する。即ち、5-アミノイソフタル酸部分で一部架橋したポリベンゾオキサゾール樹脂を得ることができる。

前述の式(1)で示した構造中の m 及び n は、その合計が2〜1000までの整数であるが、好ましくは、5〜100までとするのがよい。ここで、 m と n の合計が1000を超えると、有機溶媒への溶解性が低くなり取り扱いが非常に困難になるため好ましくない。

また、2未満だと充分な物性が得られないので好ましくない。

また、 m 及び n は $0.05 \leq (m/(m+n)) \leq 1$ を満たす整数であるが、好ましくは、 $0.1 \leq (m/(m+n)) \leq 1$ とするのがよい。 $(m/(m+n))$ の値が0.05未満の場合は架橋密度が少ないため、耐熱性・耐薬品性向上の効果が小さくなる。

- [0027] (B) 架橋剤

本発明の樹脂組成物においては、架橋剤を添加してもよい。該架橋剤とは、熱により架橋反応を起こす化合物を意味し、アクリレート系化合物、エポキシ系化合物、メチロール系化合物、及びアミノ樹脂が挙げられる。そのなかでも、アクリレート系化合物、及びエポキシ系化合物が好ましく、アクリレート系化合物がより好ましい。

アクリレート系化合物は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、及びメタクリルアミド等から選ばれる基を分子内にもつ化合物をいう。

好ましいものの具体例としては、メタクリルアルデヒド、メタクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸2-(アセトアセチロキシ)エチルエステル、メタクリル酸アリルエステル、メタクリル酸ベンジルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸シクロヘキシルエステル、メタクリル酸2-ジエチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ドデシルエステル、メタクリル酸2-エトキシエチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸フルフリルエステル、メタクリル酸ヘキサフルオロプロピルエステル、メタクリル酸ヘキシルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸オクチルエステル、メタクリル酸ステアリルエステル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、メタクリル酸3-(トリメチ

シシリル)プロピルエステル、メタクリル酸ビニルエステル、アクロレイン、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸シクロヘキシルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ヘキシルエステル、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸2-メキシエチルエステル、アクリル酸ステアarylエステル、アクリル酸3-(トリメキシシリル)プロピルエステル、メキシジエチレングリコールメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート等が挙げられる。

[0028] また、新中村化学工業社製NK-エステルシリーズ M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、CB-1、SA、S、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、AM-90G、A-SA、LA、1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、BG、HD、NPG、9PG、701、BPE-100、BPE-200、BPE-500、BPE-1300、A-200、A-400、A-600、A-HD、A-NPG、APG-200、APG-400、APG-700、A-BPE-4、701A、TMPT、A-TMPT、A-TMM-3、A-TMM-3L、及びA-TMMT(いずれも商品名)が挙げられる。

また、共栄社化学製ライトエステルシリーズ M、E、NB、IB、EH、ID、L、L-5、L-7、TD、L-8、S、MC、130MA、041MA、CH、THF、BZ、PO、IB-X、HO、HOP、HOA、HOP-A、HOB、A、HO-MS、HO-HH、HO-MPP、G、P-1M、P-2M、EG、2EG、1. 4BG、1. 6HX、1. 9ND、TMP、G-101P、G-201P、B P-2EM、TB、IS、MTG、BO、CL、3EG、4EG、9EG、14EG、NP、M-3F、M-4F、M-6F、FM-108、1. 3BG、及び1. 10DC(いずれも商品名)が挙げられる。

。

また、共栄社化学製ライトアクリレートシリーズ IAA、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、130A、DPM-A、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、THF-A、IB-XA、HOA、HOP-A、M-600A、HOA-MS、HOA-MPE、3EG-A、4EG-A、9EG-A、14EG-A、NP-A、1. 6HX-A、1. 9ND-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、TMP-6EO-3A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A、BA-104、BA-134、及びG-201P(いずれも商品名)が挙げられる。

また、共栄社化学製エポキシエステルシリーズ M-600A、40EM、70PA、200PA、80MFA、3002M、及び3002A(いずれも商品名)が挙げられる。

また、東亜合成社製アロニックスシリーズ M-101、M-102、M-110、M-111、M-113、M-117、M-120、M-208、M-210、M-211、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-400、M-408、M-450、M-5300、M-5400、M-5600、及びM-5700(いずれも商品名)が挙げられる。

さらに、興人社製DMAEA、DMPAA、DMAA、ACMO、NIPAM、及びDEAA等(いずれも商品名)が挙げられる。

これらのアクリレート系化合物の中でも、熱重合性官能基を2つ以上有する化合物が特に好ましい。

[0029] エポキシ系化合物は、エポキシド、及びシクロヘキセンオキシドから選ばれる基を分子内にもつ化合物をいう。

好ましいものの具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、イソシアヌル酸トリグリシジルエステル等が挙げられる。

また、共栄社化学製エポライトシリーズ、40E、100E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、1600、80MF、100MF、4000、3002等(いずれも商品名)が挙げられる。

これらのエポキシ系化合物の中でも、エポキシド基を2つ以上有する化合物が特に好ましい。

[0030] メチロール系化合物とは、分子内にメチロール基又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体をいう。好ましいものの具体例としては、本州化学工業社製、DML-PC、DML-OC、DML-OCHP、TML-BP、旭有機材工業社製、46DMOC、DM-BIOC-F、26DMPC、DM-BIPC-F、26DMPCHP、TM-BIP-A、TMP等(いずれも商品名)が挙げられる。

アミノ樹脂は、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、グリコール尿素樹脂、ヒドロキシエチレン尿素樹脂、及びこれらの誘導体をいう。好ましいものの具体例としては、三和ケミカル社製、ニカラックシリーズ、MW-30HM、MW-100LM、MX-270、MX-280、MX-290、三井サイテック社製、サイメルシリーズ、235、303、1123、1170等(いずれも商品名)が挙げられる。

以上述べた架橋剤は単独で使用しても2つ以上混合して使用してもよい。

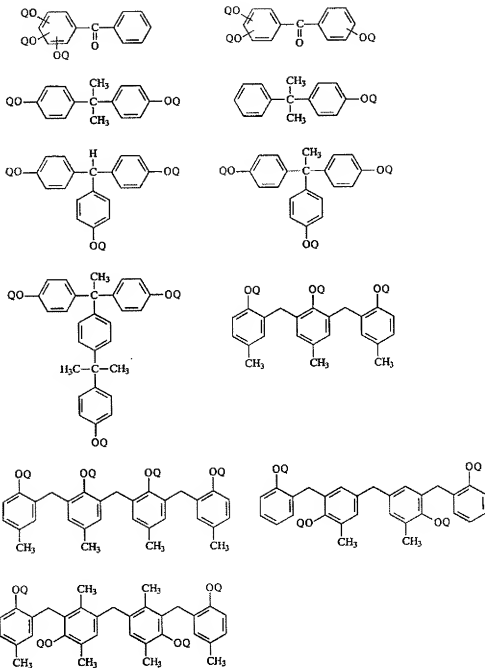
本発明の組成物において、架橋剤を添加する場合の配合量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、1〜50質量部が好ましく、3〜20質量部がより好ましい。架橋剤の配合量が1質量部未満の場合は、添加による効果が少なく、逆に50質量部を超えると、組成物の安定性又はリソグラフィー特性が悪くなる。

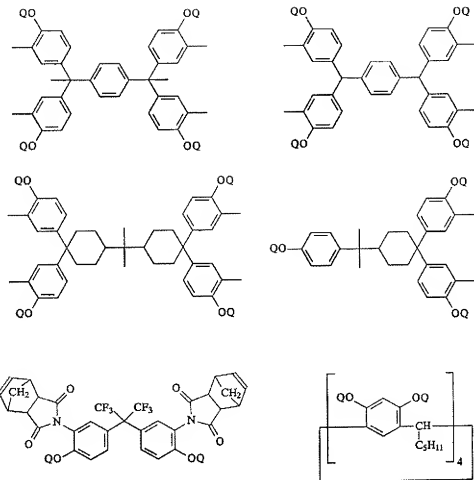
[0031] (C) 光活性化化合物

本発明の樹脂組成物はそのまま熟硬化させても使用することも可能であるが、光活性化化合物を添加してポジ型感光性を有する樹脂組成物として使用するとレリーフパターンを形成することができるので好ましい。

好ましい光活性化化合物(以下、「PAC」ともいう。)としては、感光性ジアゾキノン化合物が挙げられる。具体的には、1, 2-ベンゾキノンジアジド、又は1, 2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許第2,772,972号、同第2,797,213号、同第3,669,658号等により公知の物質を含む。このような化合物の好ましい例としては、下記のものが挙げられる。

[0032]





(式中、Qは水素原子又はナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基であり、すべてのQが同時に水素原子であることはない。)

本発明の樹脂組成物におけるPACの配合量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、PAC1〜100質量部が好ましく、5〜30質量部がより好ましい。PACの配合量が1質量部未満の場合は、光パターニング性が不良になりやすく、また現像時の膜減りも大きくなる。逆に100質量部を超えると現像時に残渣が発生し良好なパターンが得られなくなる。

[0033] (D) 有機溶媒

本発明の樹脂組成物においては、ヒドロキシポリアミドを有機溶媒に溶解し、ワニス状にして使用することが、基板への塗布を容易にすることができるので好ましい。

このような有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1, 3-ブチレングリコールアセテート、1, 3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、フェノキシエタノール等を、単独又は混合して使用できる。

本発明の樹脂組成物における有機溶媒の配合量は、ヒドロキシボリアミド100質量部に対し、70-900質量部が好ましく、100-400質量部がより好ましい。

[0034] (E)その他の添加剤

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて染料、界面活性剤、安定剤、基板との密着性を高めるための接着助剤等の添加剤を添加してもよい。また、本発明のポジ型感光性を有する樹脂組成物においては、溶解促進剤を添加することも可能である。

上記添加剤について更に具体的に述べると、染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が挙げられる。

また、界面活性剤としては、ポリプロピレングリコール、若しくはポリオキシエチレングリコール等のポリグリコール類、又はその誘導体からなる非イオン系界面活性剤、フロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、又はスルフロ(商品名、旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、KP341(商品名、信越化学工業社製)、DBE(商品名、テッソ社製)、グラノール(商品名、共栄社化学社製)等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。

接着助剤としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、ポリヒドロキシルエチレン、ポリビニルメチルエーテル、トブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、及び各種シランカップリング剤が挙げられる。

シランカップリング剤の具体的な好ましい例としては、3-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキ

シプロビトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロビルジアルコキシアルキルシラン、3-アミノプロビトリアルコキシシラン又は3-アミノプロビルジアルコキシアルキルシランと、酸無水物又は酸二無水物の反応物、3-アミノプロビトリアルコキシシラン又は3-アミノプロビルジアルコキシアルキルシランのアミノ基をウレタン基やウレア基に変換したものが挙げられる。この際のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基などが、酸無水物としてはマレイン酸無水物、フタル酸無水物などが、酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物などが、ウレタン基としては α -ブトキシカルボニルアミノ基などが、ウレア基としてはフェニルアミノカルボニルアミノ基などが挙げられる。

- [0035] また、溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、例えば、ビスフェノール、又はMtrisPC、MtetraPC(商品名、本州化学工業社製)等の直鎖状フェノール化合物、TrisP-HAP、TrisP-PHBA、TrisP-PA等の非直鎖状フェノール化合物(商品名、本州化学工業社製)、ジフェニルメタンのフェニル基の水素原子2-5個を水酸基に置換した化合物、3, 3'-ジフェニルプロパンのフェニル基の水素原子1-5個を水酸基に置換した化合物、2, 2'-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の1対2反応物、ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンと1, 2-シクロヘキシルジカルボン酸無水物の1対2反応物などを挙げることができる。

[0036] <硬化レリーフパターンと半導体装置の製造方法>

本発明の硬化レリーフパターンの製造方法には、上記のポジ型感光性を有する樹脂組成物が使用され、その製造は以下の工程で行われる。

まず、該組成物を基板となる半導体ウェハーに塗布する。その時には、該組成物と基板との接着性を高める目的で、あらかじめシランカップリング剤等の接着助剤を基板に前塗布しておいてもよい。その塗布方法としては、スピナーを用いる回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。これらのなかでも、回転塗布法の場合は、スピナーの回転数を変更することにより容易に膜厚を制御することができるので好ましい。該組成物の塗布膜厚は、最

終硬化後の膜厚が0.1〜20 μm となるように設定するのが好ましい。

次に、プリベークして塗膜を乾燥後、マスクを介して所望のパターン形状に活性光線を照射する。乾燥温度は60〜135℃であることが好ましい。活性光線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200〜500nmの波長のものが好ましく、i線(波長365nm)であることが特に好ましい。露光機としては通常コンタクトアライナーやステッパーが使用される。また、化学線のレーザー照射によって塗膜上に直接パターン描画を行ってもよい。

[0037] 次に照射部を現像液で溶解除去することにより、ポジ型レリーフパターンを得ることができる。

ここで用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、バドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。特に半導体装置の製造工程においては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%の水溶液が使用されることが多く、現像時間は、5分以内であることが好ましい。

次に、現像によって形成したポジ型レリーフパターンをリンスするが、リンス液としては蒸留水を使用するのが好ましい。

次に250〜400℃で加熱処理を行うことにより、脱水環化反応に加えて、架橋反応が起こり、ポリベンゾオキサゾール樹脂から成る耐熱性、耐薬品性、及び耐フラックス性に優れた硬化レリーフパターンを得ることができる。

このようにして得られた硬化レリーフパターンを、半導体装置の製造工程において、半導体保護膜や絶縁膜として使用することにより、半導体装置を製造するのに好適に使用することができる。

[0038] 本発明を実施例に基づいて説明する。

<ヒドロキシポリアミドの合成>

実施例1

1リットル3つ口フラスコに5-アミノイソフタル酸18.1g(0.10mol)をN-メチル-2-ピロリドン200g及びピリジン15.8g(0.20mol)の混合溶媒に溶解し、得られた溶液に、 γ -ブチロラクトン36gに溶解したクロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)を滴下し、室温で2時間攪拌した。これを、0℃まで氷冷し、 γ -ブチロラクトン105gに溶解した塩化チオニル(0.30mol) 35.7gを30分かけて10℃を超えないように滴下した。10℃を超えないように氷冷しながら1時間攪拌した後、室温に戻し、真空ポンプを用いて、未反応の塩化チオニルと副生物の亜硫酸ガスを留去した。この溶液を反応液1とする。

次に、0.5リットル三角フラスコ中、4,4'-オキシビス安息香酸ジクロリド29.5g(0.10mol)に γ -ブチロラクトン90gを加えて溶解した。この溶液を反応液2とする。

2リットルセパラブルフラスコ中、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン80.6g(0.22mol)を乾燥したN-メチル-2-ピロリドン283gに溶解し、これにピリジン31.6g(0.40mol)を添加した後、0℃に冷却した。一方、反応液1と反応液2を別々の滴下漏斗に移し、上記冷却した溶液に反応液1と反応液2を同時に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、2時間攪拌した。反応液を10リットルビーカーに移し、反応液に蒸留水5リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン1.5リットルを加えて再溶解した。さらに、蒸留水5リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン1.5リットルを加えて再溶解した。この操作をもう一度行った後、テトラヒドロフランに置換した陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通し、その溶液を蒸留水10リットルに滴下し、沈殿物を濾過により集めて、40℃で48時間真空乾燥することで、ヒドロキシポリアミド(A-1)を得た。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したA-1のポリスチレン換算重量平均分子量は12000(Mw)であった。GPCの分析条件を以下に記す。

カラム:昭和電工社製 商標名 Shodex 805/804/803直列

容離液:テトラヒドロフラン 40℃

流速:1.0ml/分

検出器:昭和電工製 商標名 Shodex RI SE-61

[0039] 実施例2

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、5-ノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物18.1g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシボリアミド(A-2)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸と5-ノルボルネン2, 3-ジカルボン酸無水物の反応には、滴下終了後室温で150時間を要した。A-2のポリスチレン換算重量平均分子量は14000(Mw)であった。反応の終了の時間は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、原料のピークが完全に無くなったことで確認した。他の実施例も同様に実施した。GPCの分析条件を以下に示す。

カラム:昭和電工社製 商標名Shodex KF801/801/802

溶離液:テトラヒドロフラン40℃

流速:1.0ml/分

検出器:日本分光社製 商標名 UV-975

[0040] 実施例3

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、p-トルエンスルホン酸クロリド21.0g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシボリアミド(A-3)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とトルエンスルホン酸クロリドの反応には、滴下終了後室温で2時間を要した。A-3のポリスチレン換算重量平均分子量は15000(Mw)であった。

[0041] 実施例4

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、4-エチニル-1, 2-フタル酸無水物18.9g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にし、ヒドロキシボリアミド(A-4)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸と4-エチニル-1, 2-フタル酸無水物の反応には、滴下終了後室温で15時間を要した。A-4のポリスチレン換算重量平均分子量は9000(Mw)であった。

[0042] 実施例5

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、*o*-フタル酸無水物16.3g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシポリアミド(A-5)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸と*o*-フタル酸無水物の反応には、滴下終了後室温で15時間を要した。A-5のポリスチレン換算重量平均分子量は1000(Mw)であった。

[0043] 実施例6

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、クロトン酸クロリド11.5g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシポリアミド(A-6)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とクロトン酸クロリドの反応には、滴下終了後室温で2時間を要した。A-6のポリスチレン換算重量平均分子量は12000(Mw)であった。

[0044] 実施例7

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、ケイ皮酸クロリド18.3g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシポリアミド(A-7)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とケイ皮酸クロリドの反応には、滴下終了後室温で2時間を要した。A-7のポリスチレン換算重量平均分子量は9000(Mw)であった。

[0045] 実施例8

実施例1において、クロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)の代わりに、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート17.1g(0.11mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシポリアミド(A-8)を得た。ただし、5-アミノイソフタル酸とメタクリロイルオキシエチルイソシアネートの反応には、滴下終了後室温で2時間を要した。A-8のポリスチレン換算重量平均分子量は12000(Mw)であった。

[0046] 比較例1

実施例1において、反応液1を作製せず、反応液2の4,4'-オキシビス安息香酸ジクロリドの添加量を59.0g(0.20mol)に変更した以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシポリアミド(B-1)を得た。B-1のポリスチレン換算重量平均分子量は13

000 (Mw)であった。

[0047] 比較例2

実施例1において、反応液1を作製せず、反応液2の4,4'-オキシビス安息香酸ジクロリドをテレフタル酸ジクロリド37.15g (0.20mol)に変更した以外は、全て実施例1と同様にして、ヒドロキシポリアミド (B-2)を得た。B-2のポリスチレン換算重量平均分子量は10000 (Mw)であった。

[0048] <PACの合成>

参考例1

容量1Lのセパブルフラスコに2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン109.9g (0.30mol)、テトラヒドロフラン (THF) 330g、ビリジン47.5g (0.60mol)を入れ、これに室温下で5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物93.6g (0.57mol)を粉体のまま加えた。そのまま室温で3日間攪拌反応を行った後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 法にて反応を確認したところ、原料は全く検出されず、生成物が純度94%で検出された。この反応液をそのまま1Lのイオン交換水中に攪拌下で滴下し、析出物を濾別した後、これにTHF 500mLを加え攪拌溶解し、この均一溶液を陽イオン交換樹脂:アンバーリスト15 (オルガノ社製) 100gが充填されたガラスカラムを通し残存するビリジンを除去した。次にこの溶液を3Lのイオン交換水中に高速攪拌下で滴下することにより生成物を析出させ、これを濾別した後、真空乾燥した。

生成物がイミド化していることは、IRスペクトルで 1394cm^{-1} 及び 1774cm^{-1} のイミド基の特性吸収が現れ 1540cm^{-1} 及び 1650cm^{-1} 付近のアミド基の特性吸収が存在しないこと、及びNMRスペクトルでアミド及びカルボン酸のプロトンのピークが存在しないことにより確認した。

次に、該生成物65.9g (0.10mol)、及び1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンクロリドを、53.7g (0.20mol)及びアセトン560gに加え、20℃で攪拌溶解した。これに、トリエチルアミン21.2g (0.21mol)をアセトン106.2gで希釈したものを、30分かけて一定速度で滴下した。この際、反応液は氷水浴などを用いて20-30℃の範囲で温度制御した。

滴下終了後、更に30分間、20℃で搅拌放置した後、36重量%濃度の塩酸水溶液5、6gを一気に投入し、次いで反応液を氷水浴で冷却し、析出した固形分を吸引濾別した。この際得られた濾液を、0、5重量%濃度の塩酸水溶液5Lに、その搅拌下で1時間かけて滴下し、目的物を析出させ、吸引濾別して回収した。得られたケーキ状回収物を、再度イオン交換水5Lに分散させ、搅拌、洗浄、濾別回収し、この水洗操作を3回繰り返した。最後に得られたケーキ状物を、40℃で24時間真空乾燥し、感光性ジアゾキノン化合物(Q-2)を得た。

[0049] <樹脂組成物の調製>

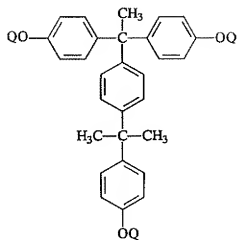
上記実施例1から8、及び比較例1から2にて得られたヒドロキシポリアミド(A-1からA-8、及びB-1からB-2)100質量部、上記参考例1にて得られた感光性ジアゾキノン化合物(Q-2)又は、下記化学式で表される感光性ジアゾキノン化合物(東洋合成社製)(Q-1)20質量部、下記式C-1からC-6の構造を有する架橋剤10質量部をGBL170質量部に溶解した後、0、2 μ mのフィルターで濾過して、表1に示す実施例9-35、及び比較例3-8のボジ型感光性を有する樹脂組成物を調製した。ただし、比較例8では、組成物が、ゲル化し、ワニスを作成することができなかった。

[表1]

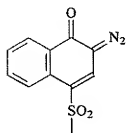
表 1

	ヒドロキシポリアミド	架橋剤	感光性ジアゾキノン化合物
実施例 9	A-1	なし	Q-1
実施例 10	A-2	なし	Q-1
実施例 11	A-3	なし	Q-1
実施例 12	A-4	なし	Q-1
実施例 13	A-5	なし	Q-1
実施例 14	A-1	C-1	Q-2
実施例 15	A-1	C-2	Q-2
実施例 16	A-1	C-3	Q-2
実施例 17	A-1	C-4	Q-2
実施例 18	A-1	C-5	Q-2
実施例 19	A-1	C-6	Q-2
実施例 20	A-2	C-1	Q-2
実施例 21	A-2	C-4	Q-2
実施例 22	A-3	C-1	Q-2
実施例 23	A-3	C-2	Q-2
実施例 24	A-3	C-3	Q-2
実施例 25	A-3	C-4	Q-2
実施例 26	A-4	C-1	Q-2
実施例 27	A-4	C-2	Q-2
実施例 28	A-5	C-1	Q-2
実施例 29	A-1	C-1	なし
実施例 30	A-1	C-2	なし
実施例 31	A-1	C-4	なし
実施例 32	A-2	C-1	なし
実施例 33	A-3	C-2	なし
実施例 34	A-4	C-2	なし
実施例 35	A-5	C-1	なし
比較例 3	B-1	C-1	Q-2
比較例 4	B-1	C-2	Q-2
比較例 5	B-1	C-3	Q-2
比較例 6	B-1	C-4	Q-2
比較例 7	B-1	C-1	なし
比較例 8	B-2	C-1	Q-2

[0050] (Q-1) 東洋合成社製 PAC

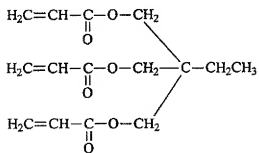


QはH又は

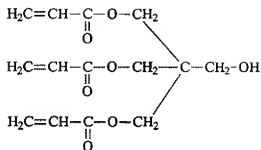


であり、全Q中に占める4-ナフトキノジアジドスルホン酸エステル基の割合は58%である。

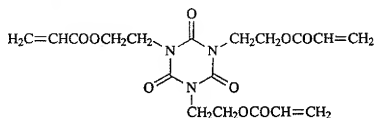
(C-1) トリメチロールプロパントリアクリレート



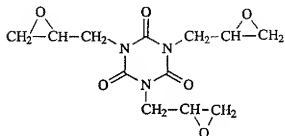
(C-2) ペンタエリスリールトリアクリレート



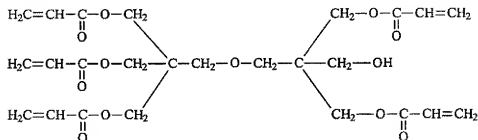
(C-3) 東亜合成社製アロニックスM-315 (インシアヌル酸EO変性トリアクリレート)



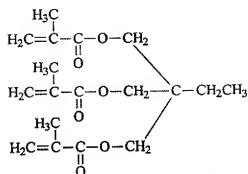
(C-4) トリグリシジルイソシアヌレート



(C-5) ジペンタエリスリトールペンタアクリレート



(C-6) トリメチロールプロパントリメタクリレート



[0051] 実施例9〜35及び比較例3〜7で作製した樹脂組成物を東京エレクトロン社製スピ
ンコーター (CleanTrack Mark7 (商品名)) にて、基板である5インチシリコンウエ
ハーにスピン塗布し、135℃で120秒間ホットプレートにてプリバークを行った。物性評
価、耐薬品性試験、耐フラックス試験用には膜厚6.5μmの塗膜を作製し、リソグラ
フィー特性評価用には、膜厚4.5μmの塗膜を作製した。膜厚は大日本スクリーン
製造社製膜厚測定装置 (ラムダエース) にて測定した。

なお、感光性ジアソキノン化合物を含まない樹脂組成物である実施例29～35、及び比較例7については、物性評価、耐薬品性試験、及び耐フラックス試験のみ実施し、リソグラフィー特性評価は実施しなかった。

作製した物性評価、耐薬品性試験、及び耐フラックス試験用塗膜付きウェハは、昇温式オープンであるVF200B(光洋サーモシステム社製)を用いて窒素雰囲気下、350℃、1時間加熱し、ポリベンゾオキサゾール樹脂からなる塗膜付きウェハを作製した。このウェハ上の塗膜を用いて、物性評価として、ガラス転移温度、熱分解温度を測定した。また、耐薬品性試験、耐フラックス試験の評価も行った。各特性の測定評価方法は次の通りとし、その測定結果は各表に示す。

[0052] 1. 熱分解溫度

熱分析装置(品津製作所製、形式名DTG-60A)を用いて、窒素ガス50ml/minのフロー下、昇温速度10℃/minの条件により、実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜を処理し、重量の減少量が5%に到達した温度を5%重量減少温度とした。測定結果を表2に示す。

[表2]

表 2

	5 % 重量減少温度 (℃)	ガラス転移温度 (℃)
実施例 9	4 8 5	3 2 0
実施例 1 0	4 8 0	3 2 5
実施例 1 1	4 8 0	3 2 0
実施例 1 2	4 8 0	3 2 0
実施例 1 3	4 7 5	3 1 5
実施例 1 4	4 6 5	3 2 0
実施例 1 5	4 6 0	3 2 0
実施例 1 6	4 6 0	3 1 5
実施例 1 7	4 6 0	3 3 0
実施例 1 8	4 6 5	3 2 5
実施例 1 9	4 6 5	3 2 0
実施例 2 0	4 6 0	3 2 0
実施例 2 1	4 6 5	3 3 0
実施例 2 2	4 6 5	3 0 5
実施例 2 3	4 6 5	3 1 0
実施例 2 4	4 6 0	3 0 5
実施例 2 5	4 6 5	3 2 0
実施例 2 6	4 5 5	3 0 0
実施例 2 7	4 5 5	3 0 0
実施例 2 8	4 6 0	3 1 5
実施例 2 9	4 6 5	3 1 5
実施例 3 0	4 6 0	3 1 5
実施例 3 1	4 6 0	3 3 0
実施例 3 2	4 6 0	3 2 0
実施例 3 3	4 6 0	3 1 0
実施例 3 4	4 6 5	3 1 0
実施例 3 5	4 6 0	3 1 5
比較例 3	4 6 0	3 1 0
比較例 4	4 6 0	3 1 0
比較例 5	4 5 5	3 0 5
比較例 6	4 5 0	3 1 0
比較例 7	4 6 0	3 1 0

[0053] 2. ガラス転移温度

実施例9〜35及び比較例3〜7の樹脂組成物を硬化させた塗膜のガラス転移温度(T_g)を、熱機械分析装置(島津製作所製、形式名TMA-50)を用いて測定した。測定条件は、試料長10mm、定荷重200g/mm²、測定温度範囲25℃〜450℃、昇温速度10℃/min、窒素雰囲気である。測定結果を表2に示す。

3. 耐薬品性試験

実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜を上記方法で5インチウェハー上に作製し、その膜厚(T1)を測定した。そのウェハーを約10cm角に切断し、耐薬品性試験用のサンプルを作製した。

200ミリリットルトルピーカーに、ジメチルスルホキシド(DMSO)96gに、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド5水和物(TMAH)4gを加え、DMSO/TMAH溶液を作成した。該溶液を65℃まで加熱し、耐薬品性試験用のサンプルを30分間浸漬した。その後サンプルを純水で洗い、乾燥させた後、該塗膜の膜厚(T2)を測定し、T1と比較し、残膜率($T2/T1 \times 100$)を計算した。また、試験後の塗膜の形状を光学顕微鏡にてクラックの有無を観察した。

さらに、上記DMSO/TMAH溶液の代わりに、剥離液(ダイナロイ社製 Uresolve SG:メトキシエタノール80%、N-メチルピロリドン15%、水酸化カリウム5%)を使用し、80℃で20分浸漬し同様に、残膜率とクラックの有無を観察した。

評価結果を表3に示す。

実施例9〜35は、すべて良好な耐薬品性を有した。それに対して、比較例3〜7では、Uresolve SGを使用した場合には、溶解してしまった。

[表3]

表 3

	DMSO/TMAH 耐薬品性		Uresolve SG 耐薬品性		耐フラックス試験	
	残膜率	クラック	残膜率	クラック	残膜率	クラック
実施例 9	1 0 2	なし	1 0 8	なし	1 0 1	なし
実施例 10	1 0 0	なし	1 1 0	なし	1 0 0	なし
実施例 11	1 0 2	なし	1 1 0	なし	1 0 0	なし
実施例 12	1 0 2	なし	1 0 8	なし	1 0 0	なし
実施例 13	1 0 3	なし	1 1 2	なし	1 0 4	なし
実施例 14	1 0 1	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 15	1 0 2	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 16	1 0 1	なし	1 0 3	なし	1 0 0	なし
実施例 17	1 0 3	なし	1 0 5	なし	1 0 1	なし
実施例 18	1 0 1	なし	1 0 0	なし	1 0 0	なし
実施例 19	1 0 1	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 20	1 0 1	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 21	1 0 3	なし	1 0 5	なし	1 0 1	なし
実施例 22	1 0 1	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 23	1 0 1	なし	1 0 2	なし	1 0 5	なし
実施例 24	1 0 2	なし	1 0 3	なし	1 0 7	なし
実施例 25	1 0 2	なし	1 0 5	なし	1 0 7	なし
実施例 26	1 0 4	なし	9 9	なし	1 0 7	なし
実施例 27	1 0 4	なし	9 8	なし	1 0 5	なし
実施例 28	1 0 2	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 29	1 0 0	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 30	1 0 2	なし	1 0 1	なし	1 0 0	なし
実施例 31	1 0 2	なし	1 0 5	なし	1 0 2	なし
実施例 32	1 0 1	なし	1 0 1	なし	1 0 1	なし
実施例 33	1 0 2	なし	1 0 2	なし	1 0 0	なし
実施例 34	1 0 4	なし	1 0 0	なし	1 0 6	なし
実施例 35	1 0 1	なし	1 0 1	なし	1 0 2	なし
比較例 3	9 9	なし	0 (溶解)	溶解	1 1 0	あり
比較例 4	9 5	なし	7 0 (溶解)	溶解	1 1 0	あり
比較例 5	1 0 2	なし	0 (溶解)	溶解	1 1 5	あり
比較例 6	1 0 2	なし	0 (溶解)	溶解	1 1 0	あり
比較例 7	1 0 0	なし	0 (溶解)	溶解	1 1 0	あり

[0054] 4. 耐フラックス試験

耐薬品性試験の評価と同様に、実施例及び比較例の樹脂組成物を硬化させた塗膜を上記方法で5インチウェハー上に作製し、その膜厚(T1)を測定した。該塗膜の上にフラックス(日本アルファメタルズ社製 商標名ソルボンド、品番R5003)をスピンコート(500回転毎分で20秒間)した。これをメッシュベルト式連続焼成炉(光洋サーモシステム社製、型式名6841-20AMC-36)を用いた、模擬的な半田リフロー条件で、窒素雰囲気下、ピーク温度260℃、1分加熱した。

上記模擬リフロー処理後の該塗膜を、キシレンに10分間、次いで2-プロパノールに

10分間浸漬静置してフラックスを除去し、乾燥させた後、該塗膜の膜厚(T2)を測定し、T1と比較し、残膜率($T2/T1 \times 100$)を計算した。また、光学顕微鏡下で観察してパターンへのダメージ、主にクラックやしわの発生の有無を評価した。

評価結果を表3に示す。

実施例9〜35は、すべて良好な耐フラックス性を有した。対して、比較例3〜7では評価後の膜にクラックが発生した。

[0055] 5. リソグラフィ特性評価(限界露光量と現像時間)

作製したリソグラフィ特性評価用の4.5 μm 塗膜付きウェハーに、テストパターン付きレチクルを通して、水銀ランプのi線(365nm)で露光するニコン社製i線ステッパ(NSR2005i8A)を用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。これをクラリアントジャパン社製アルカリ現像液(2.38% TMAH水溶液、品番AZ300MIF)を用い、23℃の条件下で現像後膜厚が3.8 μm となるように現像時間を調整して現像を行い、ボジ型レリーフパターンを作製した。10 μm の正方形のパターンが解像する露光量を限界露光量とし、現像時間と限界露光量を表4に示す。

[表4]

表 4

	限界露光量 (mJ / cm ²)	現像時間 (秒)
実施例 9	2 7 5	8 4
実施例 1 0	2 7 5	7 6
実施例 1 1	2 5 0	1 7 0
実施例 1 2	3 7 5	6 8
実施例 1 3	3 7 5	6 8
実施例 1 4	2 5 0	4 6
実施例 1 5	2 5 0	3 8
実施例 1 6	2 5 0	3 6
実施例 1 7	3 0 0	5 4
実施例 1 8	2 7 5	5 6
実施例 1 9	2 5 0	5 0
実施例 2 0	2 5 0	3 2
実施例 2 1	3 0 0	5 2
実施例 2 2	4 5 0	1 1 2
実施例 2 3	4 5 0	9 2
実施例 2 4	4 0 0	9 0
実施例 2 5	4 5 0	1 2 0
実施例 2 6	2 7 5	6 6
実施例 2 7	2 7 5	5 8
実施例 2 8	2 7 5	5 8
比較例 3	2 2 5	7 6
比較例 4	2 2 5	6 2
比較例 5	2 2 5	5 6
比較例 6	2 2 5	5 2

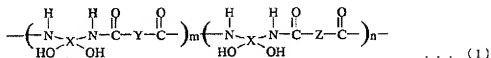
実施例9〜28、及び比較例3〜6は、すべて良好なi線ステッパーによるパターンニング性能を有した。

産業上の利用可能性

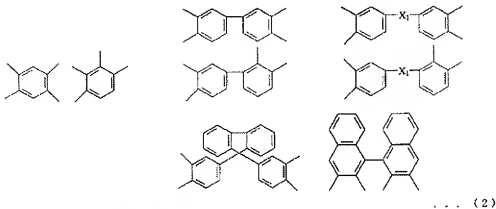
[0056] 本発明の樹脂組成物は、半導体装置用の保護膜、層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、又は液晶配向膜等の分野で、好適に使用することができる。

請求の範囲

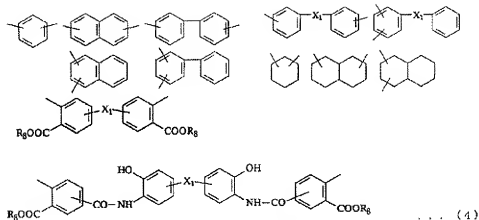
- [1] 一般式(1)で表される構造を有するヒドロキシポリアミド。



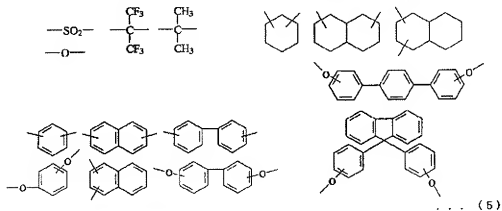
(式中、 m 及び n は、 $m > 0$, $n \geq 0$, $2 \leq m+n \leq 1000$, 及び $0.05 \leq m/(m+n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の X は、下式(2)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基を示し、式中の Y は、アミノ基の少なくとも1つの水素原子が置換された5-アミノイソフタル酸からカルボン酸基を除いた部分を示し、式中の Z は、下式(4)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)



(式中、 X_1 は下式(5)で表される基から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、テブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)



(式中、 R_8 は1価の有機基であり、 X_1 は下式(5)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)



(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)

- [2] 前記Yは、下式(3)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基を示す、請求項1記載のヒドロキシポリアミド。

なる半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08G73/22, G03F7/037, G03F7/022

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ C08G73/00-26, G03F7/037, G03F7/022

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG), JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-105086 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; Par. Nos. [0014] to [0015], [0020] to [0023]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2002-167442 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims; Par. Nos. [0008] to [0012], [0016], [0020] to [0021]; examples & EP 1333050 A1 & US 2004/2572 A1 & WO 02/24788 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-102125 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 April, 1993 (23.04.93), Claims; Par. Nos. [0020] to [0022]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 1-46862 B2 (Siemens AG.), 11 October, 1989 (11.10.89), Claims; page 3, column 5, line 4 to page 5, column 10, line 3; examples & US 4339521 A1 & US 4395482 A1 & EP 23662 A1	1-10
A	Harald J. Ommer et al., "Photocrosslinkable comb-like polymers for membranes: polyamides from modified 5-aminoisophthalic acid and aromatic diamines", Macromol.Chem.Phys., March 1996, Vol.197, No.3, pages 797 to 809	1-10
A	JP 5-27245 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Claims; Par. Nos. [0015] to [0016]; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C08C73/22, G03F7/037, G03F7/022		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁷ C08C73/00-26, G03F7/037, G03F7/022		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI (DIALOG), JOIS		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-105086 A (住友ベークライト株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲, 【0014】～【0015】, 【0020】～【0023】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2002-167442 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 06. 11, 特許請求の範囲, 【0008】～【0012】, 【0016】, 【0020】～【0021】, 実施例 & EP 1333050 A1 & US 2004/2572 A1 & WO 02/24788 A1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に拠る発明を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
15. 03. 2005	29. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区最が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 富士 良宏	4 J 8830
電話番号 03-3581-1101 内線 6829		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-102125 A (日立化成工業株式会社) 1993. 04. 23, 特許請求の範囲, [0020] ~ [0022], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 1-46862 B2 (シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト) 1989. 10. 11, 特許請求の範囲, 第3頁第5欄第4行目~第5頁第10欄第3行目, 実施例 & US 4339521 A1 & US 4395482 A1 & EP 23662 A1	1-10
A	Harald J. Ommer et al., "Photocrosslinkable comb-like polymers for membranes: polyamides from modified 5-aminoisophthalic acid and aromatic diamines", Macromol. Chem. Phys., March 1996, Vol.197, No.3, p.797-809	1-10
A	J P 5-27245 A (日立化成工業株式会社) 1993. 02. 05, 特許請求の範囲, [0015] ~ [0016], 実施例 (ファミリーなし)	1-10